

Rec'd PCT/PTO 30 SEP 2004

10/507362

9



11 Veröffentlichungsnummer:

0 082 433
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82111429.5

51 Int. Cl.³: B 01 D 13/04

22 Anmeldetag: 09.12.82

30 Priorität: 17.12.81 DE 3149976

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.06.83 Patentblatt 83/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

72 Erfinder: Walch, Axel, Dr.
Hans-Sachs-Strasse 5
D-6000 Frankfurt(DE)

72 Erfinder: Wildhardt, Jürgen
Am Birnbusch 14
D-6274 Hünstetten(DE)

72 Erfinder: Beisel, Dieter
Am Hohen Stein 14
D-6200 Wiesbaden(DE)

54 Makroporöse asymmetrische hydrophile Membran aus synthetischem Polymerisat.

57 Die Erfindung betrifft asymmetrische makroporöse Membranen auf Basis von synthetischem Polymerisat, die aus einem Polymerisatgemenge aufgebaut sind, das im Bereich von 5 bis 70 Gew.% aus Polyvinylpyrrolidon mit Molekulargewicht ≥ 100.000 Dalton und zu 95 bis 30 Gew.% aus Polymerem, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Polysulfon, Polyethersulfon, aromatischem bzw. araliphatischem Polyamid, besteht, wobei die gewichtsprozentualen Angaben sich jeweils auf das Gesamtgewicht des angegebenen Polymerisatgemenges beziehen und die Membran eine Wasseraufnahmefähigkeit von wenigstens 11 Gew.% Wasser, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, bei 100 % relativer Feuchte und 25°C besitzt, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

EP 0 082 433 A2

0082433

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

81/K 082

- 1 -

WLJ-DC.Ho.-gv
8. Dezember 1982

MAKROPORÖSE ASYMMETRISCHE HYDROPHILE MEMBRAN AUS SYNTHETISCHEM POLYMERISAT

- 5 Die Erfindung betrifft makroporöse asymmetrische hydrophile Membranen aus synthetischem Polymerisat sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

10 Seit der Einführung asymmetrischer Membranen aus Celluloseacetat durch Loeb und Sourirajan, (S. Sourirajan, Reverse Osmosis, Logos Press, London 1970) und aus hydrophoben Polymerisaten (US-PS 3,615,024) sind zahlreiche Membranen, insbesondere für Separationen von in Wasser gelösten nieder- und makromolekularen Bestandteilen entwickelt und vorgeschlagen worden, deren Struktur und
15 Eignung in der Literatur angegeben (Desalination, 35 (1980), 5-20) und die auch in industrieller Praxis oder für medizinische Zwecke mit Erfolg erprobt wurden.

- 20 Viele von den beschriebenen Membranen haben zur Lösung spezifischer Aufgaben besonders vorteilhafte Eigenschaften. Eine für unterschiedliche Einsatzgebiete gleichermaßen gut verwendbare Membran steht jedoch nicht zur Verfügung. Infolge ihres chemischen Aufbaus und ihrer
25 baulichen Struktur können die beschriebenen Membranen jeweils nur für spezielle Separationsprobleme optimal geeignet sein. Hieraus resultiert die grundlegende Forderung, stets neue Membranen für neue Aufgabenstellungen zu entwickeln.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 2 -

So bedingt beispielsweise die an Membranoberflächen
stets auftretende Konzentrationspolarisation, die in
vielen Fällen zum sogenannten "Membranfouling" und zur
Ausbildung einer Sekundärmembran führt, daß neben der
5 Membranstruktur, bspw. ihrem asymmetrischen Aufbau oder
der Membrangeometrie, die im kapillaren oder mikroporösen
Aufbau ihren Ausdruck findet, oft die qualitative und
quantitative chemische Zusammensetzung des die Membran
bildenden Polymerisats einen starken Einfluß auf die
10 Eigenschaften derselben ausübt.

Relativ hydrophile Ultrafiltrationsmembranen aus Cellulo-
seacetat eignen sich bspw. gut zur Abtrennung bestimmter
Proteine aus wäßriger Lösung, da sie für diese im Kontakt
15 mit wäßrigen Lösungen nur geringe adsorptive Eigenschaf-
ten aufweisen.

Gegen aggressive chemische Agenzien, insbesondere solche,
die befähigt sind, Hydrolyse des die Membran bildenden
20 Polymerisats zu bewirken, sind diese Membranen jedoch
nicht hinreichend beständig, auch bei Einwirkung von Tem-
peraturen oberhalb von 40 °C ändern sich die Eigenschaf-
ten dieser Membranen in unerwünschter Weise. Beide ge-
nannten Membraneigenschaften beschränken den Einsatz
25 derartiger Membranen erheblich.

Asymmetrische hydrophobe Membranen, bspw. solche auf
Basis von Polysulfon, Polyvinylidenfluorid oder anderen
hydrophoben Polymerisaten haben zwar eine befriedigende
30 Beständigkeit gegen Hydrolyse sowie höhere Temperaturen

0082433

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

und Oxidationsmittel. Im Kontakt mit zur Belagbildung neigenden gelösten Makromolekülen, Dispersionen etc., bspw. Ölemulsionen, kataphoretische Lacke, Proteine verlieren diese Membranen jedoch häufig rasch ihre
5 Leistung u. a. infolge Ausfällung und Adsorption von Lösungsbestandteilen auf und in der Membran.

Um diese Nachteile zu vermeiden, wurde bereits vorgeschlagen, hydrophilierte Membranen aus hydrophoben
10 beständigen Polymerisaten zu entwickeln. Bspw. konnte durch Zusatz von Aerosilen zu Polysulfonen deren Benetzbarkeit in wäßrigen Lösungen verbessert werden. Auch wurde vorgeschlagen, Membranen aus Abmischungen von Polyvinylidenfluorid und Polyvinylacetat herzustellen; um
15 Membranen aus diesem Polymerisatgemisch hydrophile Eigenschaften zu verleihen, ist es jedoch erforderlich, sie einer Hydrolyse zu unterwerfen, um in ihr enthaltene Acetatgruppen in OH-Gruppen umzuwandeln. Der Versuch, hydrophile Membranen mit befriedigenden Eigenschaften
20 dadurch herzustellen, daß man sie aus Abmischung aus einem hydrophoben Polymerisat und einem originär hydrophilen Polymerisat herstellt, bspw. aus Polyvinylidenfluorid und Polyvinylpyrrolidon, führte nicht zu dem gewünschten Erfolg, weil sich hieraus nur Membranen mit
25 maximal 15 bis 20 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon herstellen lassen, die aber nicht die Eigenschaften erfindungsgemäßer Erzeugnisse aufweisen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

Es ist auch vorgeschlagen worden, hydrophile Membranen dadurch herzustellen, daß man von einer Lösung von hydrophobem Polymerisat ausgeht, die bis zu 150 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, Polyethylenglycol enthält (Polymer-Bulletin 4, 617-622, 1981). Derartige Membranen haben jedoch keine ausreichend hydrophilen Eigenschaften, da die in ihnen enthaltene hydrophile Komponente beim Koagulationsvorgang durch die wäßrige Fällflüssigkeit aus der koagulierten Membran eluiert wird.

In der DE-OS 26 51 818 ist eine Membran beschrieben, die aus einer Mischung von Polysulfon mit sulfoniertem Polysulfon besteht. Die bekannte Membran kann bis zu 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des die Membran bildenden Polymerisatgemischs, der hydrophilen Polymerisatkomponente enthalten.

Die bekannte Membran hat jedoch als Ionentauschermembran den grundsätzlichen Nachteil, daß sie positive Gegenionen adsorbiert und gleichsinnige Co-ionen abstößt.

Es ist auch vorgeschlagen worden (DE-AS 28 29 630), aus hydrophobem Polymerisat eine Membran mit hydrophilen Eigenschaften dadurch herzustellen, daß man von einer Polysulfonlösung ausgeht, die niedermolekulare Salze enthält und aus dieser Lösung in an sich bekannter Weise nach dem Phaseninversionsverfahren Membranen herstellt. Die Wassersorption der bekannten Membranen ist aber unbefriedigend, weil die Salze bei der Herstellung der

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

Membranen bzw. bei der Verwendung aus ihr entfernt werden, so daß der hydrophobe Charakter des die Membran bildenden Polymerisats deren Eigenschaften im wesentlichen bestimmt.

- 5 Eine Porenmembran, die aus einem Gemenge aus Polyvinylpyrrolidon und aromatischem Polysulfon besteht, ist in J. Appl. Pol. Sci., 21, 1883-1900 (1977) beschrieben. Diese Literatur gibt jedoch keine Lehre zur Herstellung
- 10 bspw. foulingresistenter, reaktiver, biokompatibler oder für die Hämodiafiltration geeigneter Membranen. Die Autoren verwenden zwar Abmischungen mit Polyvinylpyrrolidon, allerdings mit der Aufgabenstellung, auf diese Weise hohe Viskositäten und gute faserbildende Eigenschaften zu er-
- 15 zielen. Sie setzen daher nur Polyvinylpyrrolidon bis zu maximalem Molekulargewicht von 40.000, vorzugsweise aber 10.000, ein, mit dem ausdrücklichen Ziel, dieses Additiv bereits während der Membranbildung im wäßrigen Fällbad zu eluieren, damit kein Polyvinylpyrrolidon in der Mem-
- 20 bran verbleibt (J. Appl. Pol. Sci. 20, 2377-2394 (1976)). Eine Membran mit spezifischen Eigenschaften gemäß der Erfindung kann somit nicht entstehen.

- Zusätzlich zu der durch den Stand der Technik noch immer
- 25 nicht befriedigend gelösten Aufgabe, hydrophile Membranen mit hoher Wassersorption bereitzustellen, die nur in geringem Umfang die Nachteile besitzen, die man unter dem Begriff "Membranfouling" zusammenfaßt, kommt die durch bekannte Membranen noch nicht gelöste Aufgabe, asymmetrisch
- 30 makroporös strukturierte und hinreichend hydrophile Mem-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

branen auszubilden, die hohe Permeabilität bei befriedi-
gender Druckstabilität und sicherer Handhabbarkeit
gewährleisten. Zu den gewünschten Anforderungen der
genannten Membrangattung gehören auch verbesserte Bestän-
5 digkeit gegen verdünnte organische Lösungsmittel,
breiteres Spektrum der Molekulargewichtsausschlußgrenze
(insbesondere im Übergangsbereich der Ultrafiltration zur
Mikrofiltration oder zur Hyperfiltration) und der Einsatz
auf medizinischem Anwendungsgebiet, bspw. für Plasmapherese
10 oder Hämodiafiltration. Bei der medizinischen Anwendung
muß die Membran wesentlich höhere diffusive Permeabili-
täten für toxische Metabolite, deren Molekülgröße unter
der jeweiligen Molekulargewichtsausschlußgrenze der
Membran liegt, haben, sowie gute Biokompatibilität im
15 Kontakt mit Blut besitzen.

Es stehen zwar hydrophile Membranen mit hoher diffusiver
Permeabilität zur Verfügung, bspw. gelartige Membranen
20 aus Celluloseregenerat oder aus Polycarbonat-Blockpolyme-
risat, die hinreichend hohe Wasseraufnahmefähigkeit be-
sitzen, die bekannten hydrophilen Membranen der genannten
Art haben jedoch keine makroporöse, asymmetrische Struk-
tur, die Voraussetzung dafür ist, daß zusätzlich z. B.
25 auch hohe mechanische Permeabilität und Druckstabilität
erzielt werden. Außerdem weisen diese hydrophilen Membran-
en wiederum nicht die Vorzüge (z. B. der chemischen Be-
ständigkeit) hydrophober Membranen auf.

30 Hydrophobe Polymere sind zwar befähigt, makroporös asym-
metrische Strukturen zu bilden, deren meist unzureichende

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

Benetzbarkeit und Blutverträglichkeit, aber auch niedrige diffusive Permeabilitäten stehen jedoch bspw. dem Einsatz von Membranen aus diesem Material in der Medizin entgegen.

- 5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, makroporöse asymmetrische Membranen auf Basis von synthetischem Polymerisat bereitzustellen, die ausgeprägte hydrophile Eigenschaften besitzen, d.h. befähigt sind, erhebliche Mengen Wasser, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, aufzunehmen,
10 die gegen verseifende sowie gegen oxidative Agenzien sowie gegenüber thermischer Einwirkung beständig sind, die verdünnten organischen Lösungsmitteln besser widerstehen als Membranen aus hydrophobem Polymerisat, die eine Molekulargewichtsausschlußgrenze von größer als 100.000 Dalton,
15 aber auch kleiner als 10.000 Dalton ermöglichen, die eine gegenüber Membranen aus hydrophobem Polymerisat verbesserte diffusive Permeabilität besitzen, gute Benetzbarkeit, Bioverträglichkeit und geringes "Membranfouling" aufweisen, die funktionelle Gruppen, z. B. zur Bindung
20 bzw. Erzeugung permselektiver oder reaktiver Schichten besitzen und dennoch nach dem Phaseninversionsverfahren als druckstabile Membranen mit hoher Permeabilität hergestellt werden können.
- 25 Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch eine Membran der in Anspruch 1 angegebenen Ausbildung. Vorteilhafte Weiterbildungen der Membran nach Anspruch 1 sind in den auf diesen zurückbezogenen Unteransprüchen konkretisiert.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 8 -

Die gegenständliche Erfindung wird durch eine makroporöse asymmetrische Membran mit ausgeprägt hydrophilen Eigenschaften verwirklicht, die aus einem statistischen Gemenge synthetischer Polymerisate besteht, das zu 5 bis 70 Gew.% aus Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht ≥ 100.000 Dalton und zu 95 bis 30 Gew.% aus einem Polykondensat, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Polysulfon, Polyethersulfone sowie aromatische bzw. araliphatische Polyamide, aufgebaut ist, wobei die gewichtsprozentualen Angaben sich jeweils auf das Gesamtgewicht des Polymerisatgemenges beziehen.

Unter Membranen mit ausgeprägt hydrophilen Eigenschaften sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung definitionsgemäß solche verstanden werden, die bei 100 % relativer Feuchte befähigt sind, wenigstens 11 Gew.%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, Wasser aufzunehmen. Die Wasseraufnahmefähigkeit erfindungsgenäßer Membranen kann beispielsweise 15 bis 30 Gew.% betragen.

Membranen mit anisotropem Porenaufbau bestehen aus einer aktiven, den angestrebten Trennvorgang bewirkenden Außenschicht, die bspw. eine Dicke im Bereich von 0,2 bis 3 μm besitzt und die Poren eines Durchmessers im Bereich von 0,001 bis 0,05 μm umfaßt, bei der die Trennschicht in eine Stützschrift mit offenporigem Gefüge übergeht, deren Porengröße im Bereich von 0,05 bis 10 μm liegt.

Asymmetrische Membranen besitzen daher einen Dichtegradienten in Richtung von einer Membranaußenseite zur anderen oder sind derart ausgebildet, daß ihre Dichte je-

0082433

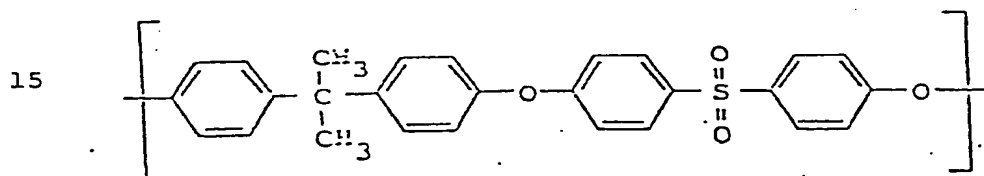
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

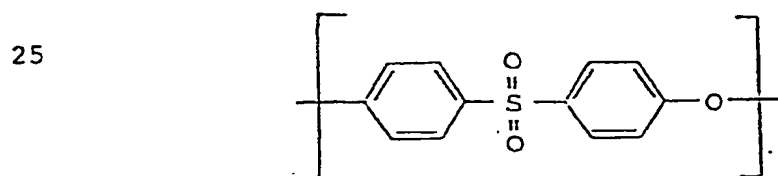
weils von einer Membranaußenseite zur Membranmitte hin
abnimmt.

Eine wie angegeben porös strukturiert ausgebildete
5 Membran wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als
makroporöse Membran asymmetrischer Struktur bezeichnet.

Die Bezeichnungen Polysulfon sowie Polyethersulfon werden
für Polymerisate verwendet, deren Molekularstruktur
10 dadurch charakterisiert ist, daß sie aus sich wiederho-
lenden Struktureinheiten folgender allgemeinen Formel (I)
aufgebaut sind:



20 oder durch Molekülketten aus sich in diesen wiederholen-
den Struktureinheiten der Formel:



30

Derartige Polysulfone bzw. Polyäthersulfone sind per se bekannt und nicht Gegenstand vorliegender Erfindung.

25 $\left[-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{H})- \right]_n$

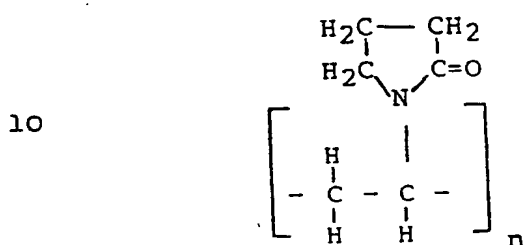
Die Polyamide per se sind nicht Gegenstand vorliegender
30 Erfindung.

0082433

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

Das in der Membran vorhandene Polyvinylpyrrolidon ist durch ein Molekulargewicht von 100.000 Dalton oder ein solches von größer als 100.000 Dalton charakterisiert; die Molekülketten des Polyvinylpyrrolidons bestehen aus
5 sich in diesen wiederholenden Struktureinheiten der Formel:



15 in der $n > 900$ ist.

Die N-CO-CH_2 -Gruppen des Polyvinylpyrrolidons oder die -NH-CO- Gruppen der Polyamide werden als latent reaktionsfähige Gruppen bezeichnet, da sie unter bestimmten ther-
20 mischen und/oder chemischen Bedingungen zur chemischen Reaktion bereit und befähigt sind.

Die Polymeren, welche die Membran aufbauen, können durch chemische Bindung verknüpft in dieser vorliegen; ihre
25 Verknüpfung geht dabei entweder darauf zurück, daß chemisch reaktive Gruppen benachbarter hochmolekularer Verbindungen bezeichneter Art miteinander in chemische Reaktion getreten sind oder daß chemisch reaktive Gruppen
jeweils benachbarter hochmolekularer chemischer Verbindungen jeweils in chemische Reaktion mit reaktiven Grup-
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 12 -

- pen solcher chemischer niedermolekularer Verbindungen getreten sind, die als chemische Vernetzungsmittel bezeichnet werden, weil sie befähigt sind, chemische Verknüpfung bezeichneter hochmolekularer Verbindungen zu bewirken. Zur Vernetzung bezeichneter hochmolekularer chemischer Verbindungen befähigte niedermolekulare chemische Verbindungen sind z.B. Isocyanate, Aldehyde oder Epoxide.
- 10 Das Vorhandensein von Polymerisatmolekülen in der Membran, die miteinander durch chemische Bindung verknüpft sind, führt dazu, daß derartig aufgebaute Membranen eine größere Dichte besitzen als solche, in denen die Polymerisatmoleküle verknüpfungsfrei vorliegen; infolge der Molekülverknüpfung besitzen die besonderen Membranen herabgesetzte
- 15 Trenngrenzen und infolge der Verknüpfung einen hohen Anteil durch chemische Bindung fixierter Polyvinylpyrrolidonmoleküle.
- 20 Die reaktiven Gruppen der Polymeren können aber auch zur chemischen Bindung anderer Moleküle dienen. Beispielsweise können Enzyme oder Antikoagulantien an der Membran fixiert werden; auch können weitere permselektive Schichten auf diese Weise an bzw. in der Membranoberfläche gebunden
- 25 oder erzeugt werden.

Die erfindungsgemäße Membran ist durch folgende Eigenschaften bzw. Kennwerte charakterisiert:

- 30 - Hohe pH- und oxidative Beständigkeit sowie Thermostabilität, vergleichbar dem hydrophoben Polymeranteil.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

- Gegenüber dem "reinen" hydrophoben Membranpolymer verbesserte Beständigkeit gegen verdünnte organische Lösungsmittel (z.B. Alkohole, Ketone).
- 5 - Erweiterte Molekulargewichtsausschlußgrenzen (Trenngrenzen) von größer als 100.000 Dalton (sowie kleiner als 10.000 Dalton).
- 10 - Verringertes "Membranfouling", sowie bessere Verträglichkeit und Benetzbarkeit mit wäßrigen Medien, z.B. gegenüber Proteinen oder dispergierten Lösungsbestandteilen (d.h. z. B. längere Membranstandzeit oder Biokompatibilität bei hoher Permselektivität).
- 15 - Fünf- bis zehnfach höhere diffusive Permeabilität im Vergleich zur hydrophoben Membran für niedermolekulare Lösungsbestandteile (z.B. Harnstoff).
- 20 - Hydrophile Funktionalisierung des hydrophoben Membranpolymers bspw. zur Bindung oder Erzeugung permselektiver oder reaktiver Schichten.
- Höhere mechanische Permeabilität und Druckstabilität gegenüber "rein" hydrophilen Membranen.
- 25 - Eine erfindungsgemäße Membran ist bspw. wie folgt herstellbar:

In einem polaren, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, in welchem die vorgenannten Polymerisate

30

0082433

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

- löslich sind, wird hochmolekulares Polyvinylpyrrolidon mit Molekulargewicht von 100.000 Dalton oder größer als 100.000 Dalton und bspw. Polysulfon jeweils in einer solchen Menge gelöst, daß die dadurch gebildete Polymerisatlösung Polyvinylpyrrolidon in einer Menge von 1 bis 20 Gew.%, und Polysulfon in einer Menge von 5 bis 50 Gew.%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerisatlösung, enthält. Als organische Lösungsmittel sind z. B. N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Dimethylacetamid verwendbar. Gegebenenfalls wird der Lösung ein anorganisches Salz, bspw. Lithiumchlorid, in einer Menge von 1 bis 8 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, zugesetzt. Der angegebene Salzzusatz hat keinen Einfluß auf die erfindungsgemäß angestrebten Eigenschaften der aus bezeichneter Lösung herstellbaren Membranen. Der Zusatz von anorganischen Salzen zu Lösungen, aus denen nach dem Phaseninversionsverfahren Membranen herstellbar sind, ist in der Literatur beschrieben und per se nicht Gegenstand vorliegender Erfindung.

- Aus der wie angegeben qualitativ und quantitativ aufgebauten Polymerisatlösung wird in bekannter Weise nach dem Phaseninversionsverfahren eine asymmetrische makroporöse Membran hergestellt. Zu diesem Zweck wird die Polymerisatlösung auf eine plane Unterlage als flüssige Schicht ausgebreitet. Die plane Unterlage kann bspw. aus einer Glasplatte bestehen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Danach läßt man auf die flüssige Schicht Fällflüssigkeit einwirken, die mit dem Lösungsmittel der Lösung mischbar ist, in der die in der Polymerisatlösung gelösten Polymerisate aber als Membran ausgefällt werden, wobei sich
5 auch das ursprünglich im Fällmittel lösliche Polyvinylpyrrolidon überraschenderweise "verfestigt". Als Fällflüssigkeit wird bspw. Wasser verwendet. Durch die Einwirkung der Fällflüssigkeit auf die flüssige Schicht aus Polymerenlösung werden die in dieser gelösten Polymerisate
10 unter Ausbildung einer makroporösen Folie mit asymmetrischer Porenstruktur ausgefällt, die bezeichnete Polymerisate in statistischer Verteilung enthält.

Bei der Verfahrensdurchführung läßt man die Fällflüssigkeit
15 vorteilhaft so lange auf die durch diese ausgefällte Membran einwirken, bis aus dieser praktisch das gesamte Lösungsmittel durch Fällflüssigkeit ersetzt ist. Danach wird die gebildete Membran von Fällflüssigkeit befreit, bspw. dadurch, daß man die Membran direkt in einem Luftstrom
20 trocknet oder aber zunächst mit einem Weichmacher wie Glycerin behandelt und danach trocknet.

Zur Herstellung bezeichneter Membranen, die auf einer Trägerschicht angeordnet sind, welche für strömungsfähige
25 Medien durchlässig ist, geht man wie vorstehend angegeben vor, verwendet jedoch als Unterlage zur Ausbildung der Membranschicht als Träger für diese ein Vlies oder Papier und beläßt nach Ausbildung der Membranschicht diese auf der Unterlage. Die Membran kann aber auch zunächst trägerfrei
30 hergestellt und erst danach auf einen durchlässigen Träger aufgebracht werden.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

- In bekannter Weise sind aus der Polymerisatlösung auch Hohlfäden bzw. Kapillaren herstellbar, indem man die Polymerisatlösung nach dem Stande der Technik durch eine entsprechend ausgebildete formgebende Ringspalt- bzw.
- 5 Hohladelndüse in Fällflüssigkeit einspinnt.

- Wird die Membran danach mit Glycerin getränkt, so kann sie vorzugsweise im Bereich von 5 bis 60 % Glycerin, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthalten; die derart imprägnierte
- 10 Membran wird getrocknet, bspw. bei einer Temperatur von 50°C. In Abwandlung der angegebenen Herstellungsweise kann nach folgendem Verfahren eine besondere Membran hergestellt werden: Man geht von einer wie vorstehend angegebenen Polymerisatlösung aus, die sich von der
- 15 erstgenannten jedoch dadurch unterscheidet, daß sie eine zur Vernetzung befähigte chemische Verbindung enthält, deren reaktive Gruppen befähigt sind, in chemische Reaktion mit den bezeichneten reaktiven Gruppen von Polymerisatmolekülen zu treten, die in der Lösung enthalten sind.
- 20 Die Polymerisatlösung kann bspw. zur Vernetzung befähigte chemische Verbindungen, in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gelösten Polymerisate, enthalten. Als zur Vernetzung befähigte chemische Verbindungen sind u.a. geeignet:
- 25 Aldehyde, wie bspw. Glutardialdehyd oder Formaldehyd oder Isocyanate, bspw. Toluylendiisocyanat.

- Es ist auch eine Verfahrensvariante möglich, bei der man chemische Verknüpfung von Polymerisatmolekülen dadurch
- 30 bewirkt, daß man, ohne dazu zur Vernetzung befähigte che-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 17 -

5 mische Verbindungen einzusetzen, in der Weise vorgeht,
daß die Reaktivität des Polyvinylpyrrolidons genutzt
wird. Bspw. kann die Membran einer Nachbehandlung mit
Radikalbildnern oder in alkalischem Medium ($\text{pH} \geq 12$) bei
erhöhter Temperatur unterzogen werden, um eine intermole-
kulare oder intramolekulare Vernetzung benachbarter Ket-
tensegmente hochmolekularen Polyvinylpyrrolidons
herbeizuführen.

10 Es ist auch eine Herstellungsweise der Membran möglich,
bei der man zunächst die Membran in angegebener Weise
herstellt und chemische Verknüpfung von in dieser enthal-
tenen Polymerisatmolekülen dadurch herbeiführt, daß man
zur Vernetzung befähigte chemische Verbindungen der ge-
15 nannten Art hinreichend lange auf die Membran einwirken
läßt oder aber nachträglich die vorstehend beschriebene
"Selbstvernetzung" des Polyvinylpyrrolidons vollzieht.
Entsprechende Umsetzungen sind durchführbar, um an die
Membran permselektive Schichten zu binden oder direkt auf
20 oder in der Membran zu erzeugen. So können bspw. "ultra-
dünne" Schichten ($\leq 1 \mu\text{m}$) aus Polymeren mit funktionel-
len Gruppen (z. B. Silikone, Celluloseether, Fluorcopoly-
mere) auf Wasser gespreitet werden, von dort auf die Mem-
branoberfläche aufgebracht und z. B. durch Reaktion mit
25 einem Diisocyanat kovalent fixiert werden, um somit höhe-
re Permselektivitäten zu erzielen. Analog eignet sich die
erfindungsgemäße Membran auch als Träger reaktiver Mole-
küle, bspw. um Enzyme oder Antikoagulantien wie Heparin
nach dem Stande der Technik zu fixieren.

30

BAD ORIGINAL

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

BEISPIELE

Beispiel 1

- 5 12 Gew. % Polysulfon (bspw. ein von der Firma Union Carbide unter der Bezeichnung "Typ Udel 3.500" in den Handel gebrachtes Produkt aus Bisphenol A und Dichlordiphenylsulfon) werden in einem Rührkessel gelöst (12 Stunden, Raumtemperatur), in einer Lösung von N-Methylpyrrolidon mit 6 Gew. %
10 Polyvinylpyrrolidon (Molekulargewicht 350.000) und 4 Gew. % Lithiumchlorid. Die Polymerlösung (Viskosität 25.000 m Pa s) wird entgast und in einer Gießvorrichtung gemäß US-Patent 4,229,291 auf eine Polyethylen(spunbonded)-Trägerbahn (39 g/m^2) aufgetragen und in Wasser bei 20°C koaguliert.
15 Die Membran wird mit einer Lösung von 40 Gew. % Glycerin getränkt und bei 50°C getrocknet. Die trockene trägerverstärkte Membran besitzt eine Stärke von $180 \mu\text{m}$ und weist bei einer Temperatur von 25°C eine Wasseraufnahme von 29 Gew. % auf.

20

Beispiel 2

- 10 Gew. % Polysulfon werden gemäß Beispiel 1 in einer Lösung von N-Methylpyrrolidon mit 8 Gew. % Polyvinylpyrrolidon und 4 Gew. % Lithiumchlorid gelöst (Viskosität 45.000 m Pa s) und
25 analog zu einer Membran koaguliert. Die trockene, trägerverstärkte Membran besitzt eine Stärke von $160 \mu\text{m}$ und weist bei einer Temperatur von 25°C eine Wasseraufnahme von 47 Gew. % auf.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

Beispiel 3

12 Gew. % Polysulfon 3.500 werden gemäß Beispiel 1 in einer Lösung von N-Methylpyrrolidon mit 6 Gew. % Polyvinylpyrrolidon ohne Zusatz von LiCl gelöst. Die Polymerlösung (Viskosität 6.000 m Pa s) wird entgast und in einer Gießvorrichtung gemäß US-Patent 4,229,291 auf eine Polyethylenfolie (100 μ m) aufgetragen und in Wasser bei 30 °C koaguliert. Die Membran wird mit einer Lösung von 40 Gew. % Glycerin getränkt, bei 60 °C getrocknet und von der Trägerfolie getrennt. Die so getrocknete, trägerfreie Membran besitzt eine Stärke von 80 μ m und weist bei 25 °C eine Wasseraufnahme von 24 Gew. % auf.

Beispiel 4

12 Gew. % Polyamid (gemäß S. 10) werden gemäß Beispiel 3 in einer Lösung von N-Methylpyrrolidon mit 6 Gew. % Polyvinylpyrrolidon gelöst und daraus eine trockene, trägerfreie Membran der Stärke 80 μ m hergestellt.

Beispiel 5

Eine Polymerlösung nach Beispiel 1 wird mittels Hohlspinnspinn- düse (Außendurchmesser 600 μ m, Innendurchmesser 300/100 μ m) direkt in Wasser bei 30 °C koaguliert, wobei zusätzlich Wasser in das Innere der Kapillare eingeführt wird, um eine asymmetrische Struktur mit innenliegender "Haut" zu erzeugen. Die Kapillare hat einen Durchmesser von 550 μ m bei einer Wandstärke von 85 μ m.

Beispiel 6

Die Membranen nach Beispiel 1 bis 4 werden wie folgt charakterisiert:

0082433

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

- a. Die Wasseraufnahme wird an trägerfreien Membranen gemessen nach Lagerung bei 100 % relativer Feuchte und 25 °C bis zur Gewichtskonstanz (zuvor Trocknung der gewässerten Membran für 24 h über P₂O₅).
- 5
- b. Die mechanische Permeabilität (Ultrafiltration) und der Rückhalt gegenüber gelösten Makromolekülen werden bei Drucken von 0,1 bis 3,0 bar bei 20 °C in einer gerührten zylindrischen Zelle (500 U/min, 350 ml) bestimmt (Membranfläche 43 m²). Der Rückhalt ist definiert als $R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100 \%$ (C₁ = Konzentration der wäßrigen Lösung mit 1 Gew.-% Dextran 70.000 bzw. Polyacrylsäure 20.000 bzw. Rinderalbumin (250 mg/l), C₂ = Konzentration im Permeat). Die Konzentrations-
- 10
- 15 messung erfolgt in einem digitalen Dichtemeßgerät DMA 60 + 601 (Firma Heraeus-Paar).
- c. Die diffusive Permeabilität wird (gemäß O.B. Laugh und D.P. Stokesberry, National Bureau of Standards, Report No PB 179669, 1968) an trägerfreien Membranen bei
- 20
- 37 °C für wäßrige Lösungen von 1.500 ppm Harnstoff bzw. 1.000 ppm Vitamin B₁₂ gemessen. Die Bestimmung der Konzentrationsdifferenz erfolgt kontinuierlich in einem Differential Refraktometer "Lamidur" (Firma
- 25
- Winopal).

30

BAD ORIGINAL

0082433

MEMBRAN	MECHANISCHE PERMEABILITÄT ($10^3 \text{ l/m}^2\text{d}$)			RÜCKHALTFÄHIGKEIT (%)				DIFFUSIVE PERMEABILITÄT (10^3 cm/min)	
	0,1 bar	1 bar	3 bar	Albumin		Dextran 70.000	PAS 20.000	Harnstoff	Vitamin B ₁₂
				0,1 bar	1 bar				
Beispiel 1	220	1.900	5.300	90	87	72	55	-	-
Beispiel 2 (trägerfrei 60 µm)	86 (120)	960 (850)	2.400 (2.700)	94 (30)	83 (10)	95 (35)	54 (-)	- (61)	- (15)
Beispiel 3	150	1.000	3.400	-	-	98	-	45	11
Beispiel 4	280	2.000	-	-	75	-	-	-	-
Beispiel 5	390	-	-	40	-	-	-	40	10

0082433

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

81/K 082

- 22 -

WLJ-DC.Ho.-gv
8. Dezember 1982

ANSPRÜCHE

5

1. Asymmetrische makroporöse Membran auf Basis von
synthetischem Polymerisat, dadurch gekennzeichnet, daß
sie aus einem Polymerisatgemenge besteht, das im Bereich
von 5 bis 70 Gew.% aus Polyvinylpyrrolidon mit Moleku-
10 largewicht ≥ 100.000 Dalton und zu 95 bis 30 Gew.% aus
Polymerem, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend
Polysulfon, Polyethersulfon, aromatischem bzw. aralipha-
tischem Polyamid, besteht, wobei die gewichtsprozentualen
Angaben sich jeweils auf das Gesamtgewicht des angegebe-
15 nen Polymerisatgemenges beziehen und die Membran eine
Wasseraufnahmefähigkeit von wenigstens 11 Gew.% Wasser,
bezogen auf ihr Gesamtgewicht, bei 100 % relativer
Feuchte und 25°C besitzt.

20

2. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das sie bildende Polymerisatgemenge zu 5 bis 70 Gew.% aus
Polyvinylpyrrolidon und zu 95 bis 30 Gew.% aus Polysulfon,
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisat-
gemenges, besteht.

25

3. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das sie bildende Polymerisatgemenge zu 5 bis 70 Gew.% aus
Polyvinylpyrrolidon und zu 95 bis 30 Gew.% aus
Polyethersulfon, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht
30 des Polymerisatgemenges, besteht.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 23 -

4. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das sie bildende Polymerisatgemenge zu 5 bis 70 Gew.% aus
Polyvinylpyrrolidon und zu 95 bis 30 Gew.% aromatischem bzw.
araliphatischem Polyamid, jeweils bezogen auf das Gesamt-
5 gewicht des Polymerisatgemenges, besteht.

5. Membran nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß Moleküle der die Membran bildenden Polymerisate durch
chemische Bindung miteinander verknüpft sind.

10

6. Membran nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet
daß permselektive oder reaktive Schichten auf oder in ihr
erzeugt bzw. gebunden sind.

15 7. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch
1 bis 4, bei dem man von einer Polymerisatlösung ausgeht,
die ein Polymerisatgemenge gelöst enthält und aus der
Polymerisatlösung durch Einwirkung von Fällflüssigkeit
eine makroporöse asymmetrische Membran ausbildet, dadurch
20 gekennzeichnet, daß man eine Polymerenlösung einsetzt,
die als gelösten Anteil ein Polymerisatgemisch enthält,
das zu 5 bis 70 Gew.% aus Polyvinylpyrrolidon mit Moleku-
largewicht ≥ 100.000 Dalton und zu 95 bis 30 Gew.% aus
Polymerem, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Polysulfon,
25 Polyethersulfon sowie aromatischem bzw. araliphatischem
Polyamid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gelösten
Polymerisatanteils, besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
30 die Polymerisatlösung 5 bis 70 Gew.% Polyvinylpyrrolidon so-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

wie 95 bis 30 Gew.% Polysulfon, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gelösten Polymerisatanteils, gelöst enthält.

5 9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatlösung 5 bis 70 Gew.% Polyvinylpyrrolidon sowie 95 bis 30 Gew.% Polyethersulfon, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gelösten Polymerisatanteils, gelöst enthält.

10 10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatlösung 5 bis 70 Gew.% Polyvinylpyrrolidon sowie 95 bis 30 Gew.% aromatisches bzw. araliphatisches Polyamid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des ge-
15 lösten Polymerisatanteils, gelöst enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Polymerisatlösung zur Vernetzung befähigte chemische Verbindungen in einer Menge im
20 Bereich von 0,1 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gelösten Polymerisatanteils, enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeich-
net, daß die koagulierte Membran mit zur Vernetzung
25 befähigten chemischen Verbindungen behandelt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeich-
net, daß Polyvinylpyrrolidon vor oder nach der Koagulation der Membran durch chemisch-physikalische Katalyse ver-
30 netzt wird.

0082433

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 25 -

14. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß reaktive oder permselektive Schichten in oder auf der Membran erzeugt oder gebunden werden.

5

10

15

20

25

30